

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年4月3日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/027728 A1

(51) 国際特許分類7:
G02B 1/04, G02C 7/10,
G02B 5/23, C08F 220/28, C08G 18/38

(74) 代理人: 酒井一, 外(SAKAI,Hajime et al.); 〒102-
0083 東京都千代田区麹町5丁目7番地秀和紀尾井
町TBビル Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09855

(22) 国際出願日: 2002年9月25日 (25.09.2002)

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:
特願2001-292633 2001年9月25日 (25.09.2001) JP
特願2002-241353 2002年8月22日 (22.08.2002) JP
特願2002-241373 2002年8月22日 (22.08.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本油脂
株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0013
東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 Tokyo (JP).

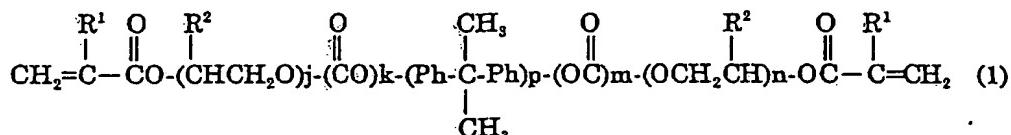
添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 桑田睦男
(KUWADA,Mutsuo) [JP/JP]; 〒870-0164 大分県大分
市 明野西2-26-1-101 Oita (JP). 田中克佳
(TANAKA,Katsuyoshi) [JP/JP]; 〒870-0164 大分県大
分市 明野西2-26-1-301 Oita (JP). 高岡利明
(TAKAOKA,Toshiaki) [JP/JP]; 〒870-0844 大分県大
分市 古国府1組-1 Oita (JP).

(54) Title: COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, OPTICAL MATERIAL AND PHOTOCHROMIC LENS

(54) 発明の名称: 光学材料用組成物、光学材料及びフォトクロミックレンズ



(57) Abstract: A high-refraction photochromic lens exhibiting a quick optical response and a low specific gravity and being excellent in heat resistance, impact resistance and so on; an optical material useful as the material of the lens; and a composition useful as the raw material of the optical material. The composition comprises 100 parts by weight of a monomer composition comprising 15 to 97 wt% of at least one compound (A) represented by the general formula (1) wherein $j+n=5$ to 7 and 3 to 50 wt% of at least one compound (B) represented thereby wherein $j+n=9$ to 11 and 0.001 to 10 parts by weight of a photochromic compound: (1) wherein R^1 and R^2 are each H or CH_3 ; Ph is phenylene; j and n are each an integer of 0 to 11, with the proviso that j and n are not simultaneously 0; and k , m and p are each 0 or 1.

[続葉有]

WO 03/027728 A1

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年4月3日 (03.04.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/027728 A1(51)国際特許分類⁷: G02B 1/04, G02C 7/10,
G02B 5/23, C08F 220/28, C08G 18/38(74)代理人: 酒井一, 外(SAKAI,Hajime et al.); 〒102-
0083 東京都千代田区麹町5丁目7番地秀和紀尾井
町TBビル Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP02/09855

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(22)国際出願日: 2002年9月25日 (25.09.2002)

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(25)国際出願の言語: 日本語

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(26)国際公開の言語: 日本語

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(30)優先権データ:

特願2001-292633 2001年9月25日 (25.09.2001) JP

特願2002-241353 2002年8月22日 (22.08.2002) JP

特願2002-241373 2002年8月22日 (22.08.2002) JP

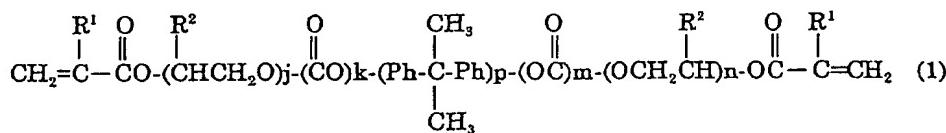
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本油脂
株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0013
東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 Tokyo (JP).

(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 桑田 瞳男
(KUWADA,Mutsuo) [JP/JP]; 〒870-0164 大分県大分
市 明野西2-26-1-101 Oita (JP). 田中 克佳
(TANAKA,Katsuyoshi) [JP/JP]; 〒870-0164 大分県大
分市 明野西2-26-1-301 Oita (JP). 高岡 利明
(TAKAOKA,Toshiaki) [JP/JP]; 〒870-0844 大分県大
分市古国府1組-1 Oita (JP).

(54) Title: COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, OPTICAL MATERIAL AND PHOTOCHROMIC LENS

(54)発明の名称: 光学材料用組成物、光学材料及びフォトクロミックレンズ



A1

WO 03/027728

(57) Abstract: A high-refraction photochromic lens exhibiting a quick optical response and a low specific gravity and being excellent in heat resistance, impact resistance and so on; an optical material useful as the material of the lens; and a composition useful as the raw material of the optical material. The composition comprises 100 parts by weight of a monomer composition comprising 15 to 97 wt% of at least one compound (A) represented by the general formula (1) wherein $j + n = 5$ to 7 and 3 to 50 wt% of at least one compound (B) represented thereby wherein $j + n = 9$ to 11 and 0.001 to 10 parts by weight of a photochromic compound: (1) wherein R^1 and R^2 are each H or CH_3 ; Ph is phenylene; j and n are each an integer of 0 to 11, with the proviso that j and n are not simultaneously 0; and k, m and p are each 0 or 1.

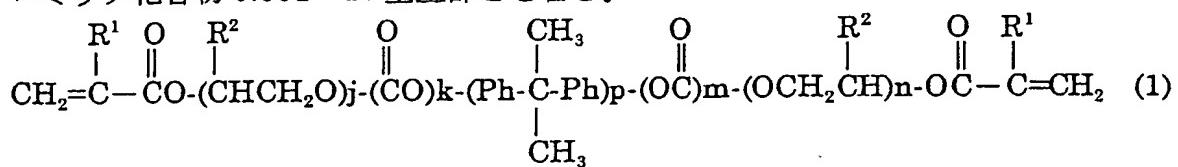
[続葉有]

WO 03/027728 A1



(57) 要約:

光応答性が速く、低比重であり、耐熱性及び耐衝撃性等の諸物性に優れ、高屈折率であるフォトクロミックレンズ、該レンズ材料である光学材料及び該光学材料の原料となる光学材料用組成物であって、該組成物は、式(1)における $j+n=5 \sim 7$ である少なくとも 1 種の化合物(A)15～97 重量%、及び式(1)における $j+n=9 \sim 11$ である少なくとも 1 種の化合物(B)3～50 重量%を含むモノマー組成物 100 重量部と、フォトクロミック化合物 0.001～10 重量部とを含む。



($\text{R}^1, \text{R}^2 : \text{H}, -\text{CH}_3, \text{Ph} : \text{フェニレン基}, j, n : 0 \sim 11$ の整数、但し、 j, n が同時に 0 でない。 $k, m, p : 0$ 又は 1)

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

1

明細書

光学材料用組成物、光学材料及びフォトクロミックレンズ

技術分野

本発明は、太陽光や紫外線によって着色し、暗所で退色するフォトクロミック性を有するフォトクロミックレンズ、該レンズを構成する光学材料及び該光学材料の原材料に利用できる光学材料用組成物に関する。

背景技術

近年、光学材料の分野では軽量性、安全性、ファッショニ性が益々重視され、従来の無機ガラスから合成樹脂へと材料が移行している。該合成樹脂の代表例としては、ポリジエチレングリコールビスマリルカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートが挙げられる。

また最近、フォトクロミックレンズが使用されるようになっている。該フォトクロミックレンズの製造法としては、例えば、(1)光学用樹脂にフォトクロミック化合物を練り込んで成型する方法(特開昭 61-161286 号公報)、(2)フォトクロミック化合物を溶解又は分散させた溶液に光学用樹脂を含浸させ、フォトクロミック化合物を樹脂表面に分散又はコーティングする方法(米国特許第 3216958 号明細書、特開昭 61-228402 号公報)、(3)フォトクロミック化合物をメチルメタクリレートに溶解した後、硬化させる方法(特開昭 61-233079 号公報、特開平 1-259013 号公報、特開平 7-2938 号公報)が知られている。

前記(1)の方法では、光学用樹脂を 200°C 以上の高温で溶融するため、フォトクロミック化合物が劣化したり、該化合物の分散性にも問題が生じ、成型物での光応答性が低いという問題がある。前記(2)の方法では、レンズの製造工程が煩雑になり、また、フォトクロミック化合物の含浸量の制御が困難である。

前記(3)の方法において、特開昭 61-233079 号公報には、フォトクロミック化合物であるスピロオキサジン化合物をメチルメタクリレートに溶解させて硬化させる方法が開示されている。該方法では、用いる重合性モノマー及びラジカル重合開始剤によりフォトクロミック化合物が劣化する問題、製造された光学材料の光応答性の低さや屈折率が 1.49 程度と低い等の欠点がある。前記特開平 1-259013 号公報及び特開平 7-2938 号公報には、重合性アリルカーボネートを使用する方法が開示されている。しかし、該方法でもフォトクロミック化合物の劣化が克服できず、得られる光学材料の

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

2

発色及び退色の光応答速度が十分でないという問題がある。

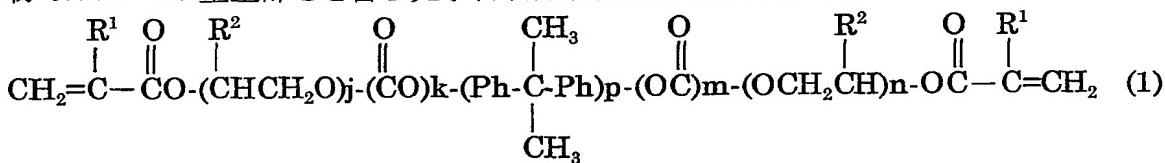
また、特開昭 62-267316 号公報には、ポリイソシアネートとポリチオールとの重合物であるチオウレタン樹脂を採用した屈折率が高い光学材料が記載されている。しかし、前記チオウレタン樹脂を製造するポリイソシアネート及びポリチオールにフォトクロミック化合物を溶解し硬化させると、該フォトクロミック化合物がイソシアネートと反応してフォトクロミック性が発現できないという問題がある。

以上のように、従来の各種フォトクロミック光学材料では、フォトクロミック化合物の性能が十分發揮されないことが多い。

発明の開示

本発明の目的は、光応答性が速く、低比重であり、耐熱性及び耐衝撃性等の諸物性に優れ、高屈折率であるフォトクロミックレンズ、該レンズ材料である光学材料及び該光学材料の原料となる光学材料用組成物を提供することにある。

本発明によれば、式(1)における j と n の合計が 5~7 である少なくとも 1 種の化合物(A)15~97 重量%、及び式(1)における j と n の合計が 9~11 である少なくとも 1 種の化合物(B)3~50 重量%を含むモノマー組成物 100 重量部と、フォトクロミック化合物 0.001~10 重量部とを含む光学材料用組成物が提供される。



(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 Ph はフェニレン基を示す。 j 及び n は独立に 0~11 の整数である。但し、 j 及び n が同時に 0 にはならない。 k 、 m 及び p は独立に 0 又は 1 である。)

また本発明によれば、前記光学材料用組成物を重合硬化させて得た光学材料が提供される。

更に本発明によれば、前記光学材料を有するフォトクロミックレンズが提供される。

発明の好ましい実施の形態

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の光学材料用組成物(以下、組成物(P)という)は、前記式(1)に示される化合物(A)及び化合物(B)を特定割合で含む、重合性のモノマー組成物(以下、組成物(M)という)と、特定割合のフォトクロミック化合物とを含む。式(1)に示される化合物は、レ

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

3

ンズ用モノマーとして、例えば、特公昭 58-17527 号公報等に開示されているが、特定の化合物(A)及び化合物(B)を特定割合で含み、且つフォトクロミック化合物と組合せて使用することは知られていない。

前記式(1)において、 R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基を示し、Ph はフェニレン基を示す。 j 及び n は独立に 0~11 の整数である。但し、 j 及び n が同時に 0 にはならない。 k 、 m 及び p は独立に 0 又は 1 である。組成物(M)において必須に用いる化合物(A)は、 j と n の合計が 5~7 の化合物であり、化合物(B)は、 j と n の合計が 9~11 の化合物である。

前記組成物(M)は、重合性モノマーの組成物であって、前記化合物(A)及び化合物(B)の他に、必要に応じて、式(1)における j と n の合計が 2~3 である化合物(C)、ビニル基を有するアミド化合物(D)、他のビニル系化合物(E)及びこれらの混合物からなる群より選択されるモノマー等を更に含有していても良く、また、イソシアネート化合物とチオール化合物からなるチオウレタン樹脂を構成しうる混合物(F)を含有していても良い。これらは、所望の目的等に応じて各種組合せて配合することができ、また、本発明の所望の目的を損なわない範囲でこれら以外の重合性モノマーを配合することもできる。

化合物(A)は、硬化後の光学材料に速い光応答性をもたせると共に耐熱性、耐衝撃性、耐久性、硬度等の光学材料に要求される諸特性を付与する。

化合物(A)としては、例えば、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)ジエトキシフェニル)プロパン($j+n=6$)、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシプロポキシ)ジプロポキシフェニル)プロパン($j+n=6$)、ヘキサエチレングリコールジ(メタ)アクリレート($j+n=6$)等が挙げられる。

化合物(A)の含有割合は、組成物(M)中に 15~97 重量%が好ましい。ここで、組成物(M)が前記混合物(F)を含む場合の化合物(A)の含有割合は、組成物(M)中に 15~50 重量%、より好ましくは 15~40 重量%である。また組成物(M)が前記混合物(F)を含まない場合の化合物(A)の含有割合は、組成物(M)中に 50~97 重量%、より好ましくは 50~90 重量%である。この場合、化合物(A)が 50 重量%未満では、耐熱性、耐衝撃性、耐久性、硬度等の光学材料に要求される諸特性が低下する傾向となる。

化合物(B)は、硬化後の光学材料に速い光応答性を付与する。

化合物(B)としては、例えば、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)テトラエ

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

4

トキシフェニル)プロパン($j+n=10$)、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシプロポキシ)テトラプロポキシフェニル)プロパン($j+n=10$)、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート($j+n=9$)、ノナプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート($j+n=9$)等が挙げられる。

化合物(B)の含有割合は、組成物(M)中に3~50重量%、好ましくは4~40重量%である。50重量%を超えると得られる光学材料の耐熱性や硬度が低下する。

化合物(A)と化合物(B)との関係は、両者の合計量を100重量部とした時、化合物(A)50~95重量部、化合物(B)5~50重量部であることが好ましい。

組成物(M)において、必要により配合できる化合物(C)は、硬化後の光学材料において、更に耐熱性、硬度を向上させることができるモノマーである。

化合物(C)としては、例えば、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシエトキシフェニル)プロパン($j+n=2$)、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシカルボニルオキシ)フェニル)プロパン($j+n=2$)、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン($j+n=2$)、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシプロポキシカルボニルオキシ)フェニル)プロパン($j+n=2$)、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート($j=2$)、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート($j=3$)、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート($j=2$)、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート($j=3$)等が挙げられる。

化合物(C)を配合する場合の含有割合は、組成物(M)中に通常3~25重量%、好ましくは4~20重量%である。25重量%を超えると硬化後の光学材料における光応答性が低下する恐れがあるので好ましくない。

組成物(M)において、必要により配合できるアミド化合物(D)は、本発明の組成物(P)において、後述するラジカル重合開始剤によるフォトクロミック化合物の劣化を防ぎ、また、フォトクロミック化合物が、前記混合物(F)におけるイソシアネート化合物と反応するのを防止し、更に、硬化後の光学材料により速い光応答性を付与する。

アミド化合物(D)としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルフタルイミド、1-ビニル-2-ピロリジノン、1-ビニルイミダゾール、N-イソプロピルアクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、3-メタクリルアミド-N,N-ジメチルプロ

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

5

ロピルアミン、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド等が挙げられる。中でも、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミドが好ましい。使用に際しては、2種以上混合して用いることもできる。

アミド化合物(D)を用いる場合の含有割合は、組成物(M)中に通常0.1～30重量%、好ましくは0.8～20重量%である。0.1重量%未満ではアミド化合物(D)を配合することによる所望の効果が得られ難く、30重量%を超えると硬化が不良が生じる恐れがあるので好ましくない。また、組成物(M)が、前記混合物(F)を含む場合のアミド化合物(D)の含有割合は、組成物(M)中に0.8～5重量%が好ましい。

組成物(M)において、必要により配合できる前記他のビニル系化合物(E)は、前記化合物(A)～(C)及び前記アミド化合物(D)以外の重合可能なビニル系化合物であって、例えば、式(1)におけるjとnの合計が1、4又は8の場合の化合物を含む。他のビニル系化合物(E)は、得られる光学材料の屈折率、染色性、耐熱性、硬度等を調整するため適宜選択し使用できる。

ビニル系化合物(E)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセロイルモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシノナエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、スチレン、ハロゲン核置換スチレン、メチル核置換スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジアリルオルソフタレート、ジアリルイソフタレート、ジア

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

6

リルテレフタレート、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)エトキシフェニル)プロパン($j+n=4$)、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)トリエトキシフェニル)プロパン($j+n=8$)、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシエトキシ)ポリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((2-(メタ)アクリロキシエトキシ)エトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン($j+n=4$)、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシプロポキシ)プロポキシフェニル)プロパン($j+n=4$)、2,2-ビス(4-(2-(メタ)アクリロキシプロポキシ)トリプロポキシフェニル)プロパン($j+n=8$)、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシプロポキシ)ポリプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((2-(メタ)アクリロキシプロポキシ)プロポキシカルボニルオキシフェニル)プロパン($j+n=4$)、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート($j=1$)、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート($j=4$)、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート($j=1$)、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート($j=4$)等が挙げられる。中でも、耐熱性、硬度を調整するためには、(メタ)アクリル基を3個以上有するモノマーの使用が好ましい。

他のビニル系化合物(E)を用いる場合の含有割合は、組成物(M)中に通常 3~20 重量%、好ましくは 4~15 重量%である。

組成物(M)において、必要により配合できる前記混合物(F)は、チオウレタン樹脂を構成しうるイソシアネート化合物及びチオール化合物の混合物であつて、得られる光学材料の屈折率をより高くするため等に配合することができる。

前記イソシアネート化合物としては、例えば、3-イソプロペニル- α,α -ジメチルベンジルイソシアネート、イソシアネートエチルメタクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート又はこれらの混合物等が挙げられる。

前記チオール化合物としては、例えば、エタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、3,3'-ジチオジプロピオン酸、エチレングリコールジチオグリコレート、2,2'-チオジエタンチオール、2,2'-オキシエタンチオール、ジメルカプトトリエチレンジスルフィド、1,2-ジチオグリセリン、1,3-ジチオグリセリン、1,4-ベンゼンジチオール、1,2-ビス(メルカプトメチレン)ベンゼン、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトプロピオネート)又はこれらの混合物等が挙げられる。

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

混合物(F)を用いる場合の含有割合は、組成物(M)中に通常 20～70 重量%、好ましくは 30～60 重量%である。また、混合物(F)中のイソシアネート化合物とチオール化合物との配合割合は、官能基モル比(チオール基／イソシアネート基)で、通常 1.0～4.0、好ましくは 1.1～2.0 である。

組成物(M)が前記混合物(F)を含有しない場合、作業時の操作性、得られる光学材料の屈折率の観点からは、前述の各化合物の規定を充足した上で、更に、組成物(M)中の式(1)における k、p、m 及び n のうち p が 1 であり、j+n が 2～11 である化合物の含有割合が 60～90 重量%で、且つ式(1)における k、p、m 及び n の全てが 0 で、且つ j が 1～11 である化合物の含有割合が 10～40 重量%であることが好ましい。前者の化合物が 60 重量%未満では、屈折率が低くなる傾向があり、後者の化合物が 10 重量%未満では、組成物(M)の粘度が増大し作業時の操作性が低下する恐れがあるので好ましくない。

このような組成物(M)が混合物(F)を含有しない場合、組成物(M)中の式(1)で示される化合物の含有割合は、70～99.9 重量%、特に 80～99 重量%が好ましい。70 重量%未満では得られる光学材料に速い光応答性を付与すると共に、耐熱性、耐衝撃性、耐久性、硬度等の光学材料に要求される諸特性が低下する恐れがあるので好ましくない。

一方、組成物(M)が前記混合物(F)を含む場合、前述の各化合物及び混合物の規定を充足した上で、更に、組成物(M)中の式(1)で示される化合物の含有割合は、20～70 重量%、特に 30～60 重量%が好ましい。20 重量%未満では、屈折率の向上が不十分となる恐れがあり、70 重量%を超えると得られる光学材料に要求される光応答性を付与できない恐れがあるので好ましくない。

本発明の組成物(P)は、前記組成物(M)100 重量部に対して、紫外線や可視光線により光透過性が変化し、光源を断つと光透過性が元に戻る特性を有する、フォトクロミック化合物を 0.001～10 重量部、好ましくは 0.01～1 重量部含む。0.001 重量部未満では光学材料のフォトクロミック性が不十分となり、10 重量%を超えると光学材料の硬化不良や光線透過率が著しく低下する。

フォトクロミック化合物としては、例えば、二チオン酸水銀、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピローインドリン化合物、フルギド化合物、フルギミド化合物、アダマンチリデン化合物、シクロファン化合物、クロメン化合物又はこれらの混合物等が挙げられる。

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

本発明の組成物(P)には、必要によりアミン化合物を配合することができる。該アミン化合物を配合することにより、得られる光学材料の発色と退色の光応答速度を維持し、組成物(P)中のエステル化合物に含まれる極微量の酸による前記フォトクロミック化合物の劣化を抑制することができる。

アミン化合物としては、例えば、トリメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチレン、ジエチルアミン、エチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アリルアミン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、 α -メルカプトエチルアミン、 β -メルカプトエチルアミン、テトラメチルブタンジアミン、トリエチレンジアミン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7 又はこれらの混合物等が挙げられる。中でも、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7 の使用が好ましい。

アミン化合物を配合する場合の含有割合は、組成物(P)中に通常 5~50000ppm、好ましくは 100~30000ppm である。5ppm 未満ではアミン化合物による所望の効果が不十分であり、50000ppm を超えると硬化不良が生じる恐れがあるので好ましくない。また、組成物(M)が前記混合物(F)を含む場合のアミン化合物の含有割合は、組成物(P)中に 10~5000ppm が好ましい。

本発明の組成物(P)は、更に必要により紫外線吸収剤を配合することができる。該紫外線吸収剤を配合することにより、得られる光学材料に UV カット性能を付与し、光学材料の劣化や目への影響を少なくすることができる。紫外線吸収剤としては、例えば、サリチル酸フェニル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物等が挙げられる。具体的には、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール又はこれらの混合物等が挙げられる。

紫外線吸収剤を含有させる場合の含有割合は、組成物(M)100 重量部に対して、通

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

常 0.001～5 重量部、好ましくは 0.01～1 重量部である。0.001 重量部未満では得られる光学材料に十分な UV カット性能を付与できず、5 重量部を超えると紫外線吸収剤自体の着色により光学材料を黄変する傾向にあるので好ましくない。

本発明の組成物(P)には、前記各成分以外にも更に酸化防止剤、光安定剤、着色剤、離型剤、界面活性剤、抗菌剤等の添加剤を通常の使用範囲で含有させることができる。

本発明の光学材料は、前記組成物(P)を重合硬化させて得た材料である。該光学材料の製造法としては、例えば、前記組成物(P)にラジカル重合開始剤等の硬化剤を添加し、所望のレンズ形状等の金属製、ガラス製又はプラスチック製等の注型に注入した後、重合硬化させ、脱型する方法等が挙げられる。得られる光学材料は、透明で、溶媒に不溶の架橋樹脂である。

前記ラジカル重合開始剤としては、硬化時のフォトクロミック化合物の分解を防止し、更に、組成物(P)が、ポリオール、チオール化合物、イソシアネート化合物を含む場合に、硬化時の着色を抑制することができる、ペルオキシエステル系開始剤、ペルオキシケタール系開始剤又はアゾ系開始剤等が好ましく挙げられる。

ペルオキシエステル系開始剤としては、例えば、t-ヘキシリペルオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシリペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、クミルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ヘキシリペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシソブチレート、t-ブチルペルオキシラウレート、t-ブチルペルオキシノナノエート又はこれらの混合物が挙げられる。

ペーオキシケタール系開始剤としては、例えば、1,1-ビス(t-ヘキシリペルオキシ)シクロヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン又はこれらの混合物が挙げられる。

アゾ系開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル又はこれらの混合物が挙げられる。

前記硬化剤には、必要に応じて他のラジカル重合開始剤、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジ(2-エチルヘキサン酸)ジブチルスズ等の他の硬化剤を併用しても良い。

ラジカル重合開始剤の添加量は、組成物(P)中の組成物(M)100 重量部に対して、通常 0.01～10 重量部、好ましくは 0.1～5 重量部である。0.01 重量部未満では硬化が不

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

10

十分となり、10重量部を超えると得られる光学材料に歪みが入る傾向があるので好ましくない。

前記重合硬化は、加熱又は活性エネルギー線照射により行うことができる。硬化条件は、通常、重合温度30~100°Cの範囲、好ましくは該温度範囲で昇温を行い、重合時間が通常5~72時間、好ましくは10~36時間である。

本発明の光学材料の製造において、前記脱型後、窒素又は空気雰囲気下、80~120°Cの温度で1~5時間アニーリング処理することが望ましい。

本発明のフォトクロミックレンズは、前記光学材料を有するレンズであり、通常、前記光学材料をレンズ形状に加工し、必要に応じて表面硬度を向上させるためのハードコート処理、ファッショニング性を付与するための分散染料による着色処理等を行うことにより得ることができる。

実施例

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

例中の各試験方法は以下のとおりである。

<光線透過率及びフォトクロミック性能>

透過率光度計(日本電色工業(株)製)を用い、JIS K 7105に従い、樹脂板の光線透過率を測定した。樹脂板をUV照射(セリック(株)製 SOLAX XC-500ESS形)した後、発色までの時間(R1)、その時の光線透過率(T1)及び消光までの時間(R2)、その時の光線透過率(T2)によりフォトクロミック性能を評価した。

<屈折率及びアッペ数>

アッペ屈折計(アタゴ社製)を用い25°Cで、樹脂板から1cm×1.5cmの試験片を切り出して測定した。

<比重>

JIS K 7112に従い、25°Cで水中置換法により比重(g/cm³)測定した。

<耐衝撃性>

重量16gのスチール製ボールを127cmの高さから樹脂板上に自然落下させて、破損のないものを(a)、破損のあるものを(b)とした。

<耐熱性>

樹脂板から1cm×4cmの板を切り出し、東洋ボールドワイン社製レオバイブロンにより動的粘弾性を測定し、そのtan δの最大を示す温度をガラス転移温度(Tg)として

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

11

耐熱性の指標とした。

尚、表中の略号は以下のとおりである。

(A) : 化合物(A)

BPE-6EA ; 2,2-ビス(4-(2-アクリロキシエトキシ)ジエトキシフェニル)プロパン、

BPE-6E ; 2,2-ビス(4-(2-メタクリロキシエトキシ)ジエトキシフェニル)プロパン、

DA-6EG ; ヘキサエチレングリコールジアクリレート、

DM-6EG ; ヘキサエチレングリコールジメタクリレート、

(B) : 化合物(B)

BPE-10EA ; 2,2-ビス(4-(2-アクリロキシエトキシ)テトラエトキシフェニル)プロパン、

BPE-10E ; 2,2-ビス(4-(2-メタクリロキシエトキシ)テトラエトキシフェニル)プロパン、

DA9EG ; ノナエチレングリコールジアクリレート、

DM9EG ; ノナエチレングリコールジメタクリレート、

(C) : 化合物(C)

BPE-2EA ; 2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、

BPE-2E ; 2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、

HE-BP ; 2,2-ビス(4-(2-メタクリロキシエトキシカルボニルオキシ)フェニル)プロパン、

DA2EG ; ジエチレングリコールジアクリレート、

DM2EG ; ジエチレングリコールジメタクリレート、

(D) : アミド化合物(D)

DMAA ; N,N-ジメチルアクリルアミド、IPAA ; N-イソプロピルアクリルアミド、

DMAPAA ; N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、

DMAPMA ; N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド。

(E) : 他のビニル系化合物(E)

MA ; メチルアクリレート、MMA ; メチルメタクリレート、

BA ; n-ブチルアクリレート、BMA ; n-ブチルメタクリレート、

BzMA ; ベンジルメタクリレート、

A4EG ; メトキシテトラエチレングリコールモノアクリレート、

MA4EG ; メトキシテトラエチレングリコールモノメタクリレート、

A9EG ; メトキシノナエチレングリコールモノアクリレート、

MA9EG ; メトキシノナエチレングリコールモノメタクリレート。

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

12

(F) : 混合物(F)

TMI ; 3-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、

XDI ; m-キシリレンジイソシアネート、ETT ; 2,2'-チオジエタンチオール、

PETT ; ペンタエリスリトールテトラキス(β -チオプロピオネート)。

(アミン化合物)

MADM ; N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、

MADE ; N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、TMA ; トリエチルアミン、

TEA ; トリエチレンジアミン、

DBU ; 1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7

(フォトクロミック化合物)

P1 ; スピロピラン化合物(1',3'-ジヒドロ-5'-メトキシ-1',3',3'-トリメチル-6-ニトロスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2,2'-2H-インドール))、

P2 ; スピロオキサジン化合物(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-スピロ(2H-インドール-2,3'-3H-フェナントロ[9,10-b][1,4]オキサジン)、

P3 ; フルギド化合物(3-アダマンタン-2-イリデン-4-(1-(2,5-ジメチルチオフェン-3-イル)-2-メチルプロピリデン)ジヒドロフラン-2,5-ジオン)、

P4 ; クロメン化合物(4-(3-フェニル-3-(4-ピペリジン-1-イル-フェニル)-3H-ベンゾ[f]クロメン-6-イル)モルホリン)。

実施例 1~32

表 1~3 に示す各原料を配合して組成物(P)を調製した。ここで、表中の各原料の数値の単位は g である。次に、t-ブチルペルオキシネオデカノエート 0.4 g を添加し、直径 7cm の 2 枚のガラス製円板と厚さ 2mm のエチレン-プロピレンラバー製ガスケットからなる注型に注入した。その後、プログラム温度コントローラ付熱風恒温槽中で、30~120°Cまで 18 時間かけて昇温し、次に 120°Cで 2 時間保持した後、40°Cまで 2 時間かけて冷却した。硬化後、脱型した円盤状の樹脂板を更に 2 時間、100°Cでアニーリング処理を行って、光学材料としての樹脂板を調製した。樹脂板の各試験結果を表 1-1~3-1 に示す。

実施例 33~40

表 4 に示す各原料を配合して組成物(P)を調製した。次に、硬化剤としてジラウリン酸ジブチルスズを 0.02g、t-ブチルペルオキシネオデカノエートを 0.4g 添加し、実施

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

13

例 1～32 と同様に硬化して光学材料としての樹脂板を調製した。樹脂板の各試験結果を表 4-1 に示す。

比較例 1～6

表 5 に示す各原料を配合して光学材料用組成物を調製した。次に、硬化剤としてジイソプロピルペルオキシカーボネート 0.6g を添加し、実施例 1～32 と同様に硬化して光学材料としての樹脂板を調製した。樹脂板の各試験結果を表 5 に示す。

尚、比較例 1、2 及び 6 は化合物(A)及び(B)を含まない例、比較例 3 は化合物(B)を含まない例、比較例 4 は化合物(A)を含まない例、比較例 5 は化合物(A)及び(B)を含むが、化合物(B)の含有割合が本発明の規定を超える例である。また、比較例 4 及び 5 は、硬化後の脱型時に変形が生じた。

表 1

		実 施 例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A)	BPE-6EA	—	—	8	—	8	—	—	—	—	—	12
	BPE-6E	14	16	—	10	—	14	10	12	—	10	—
	DA6EG	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—
	DM6EG	—	—	4	—	—	—	2	—	12	4	—
(B)	BPE-10EA	—	—	—	—	4	—	—	4	—	—	2
	BPE-10E	—	2	4	4	—	2	—	—	4	—	—
	DA9EG	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
	DM9EG	—	—	—	—	—	—	4	—	—	2	—
(C)	BPE-2EA	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—
	BPE-2E	—	—	—	4	—	—	2	—	—	—	2
	HE-BP	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—
	DA2EG	—	—	2	—	4	—	—	—	—	2	—
	DM2EG	—	2	—	—	—	2	—	2	—	—	—
(E)	MA	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
	MMA	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
	BA	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
	BMA	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—
	BzMA	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—
	A4EG	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—
	MA4EG	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—
	A9EG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
	MA9EG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
フォトクロミック化合物		P1	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	—
		P2	—	—	—	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—
		P3	—	—	—	—	—	0.02	0.02	—	—	—
		P4	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.02	0.02

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

14

表 1-1

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
物性評価	透過率(%)	88	88	88	87	87	87	86	86	88	86	87
	発色	緑	緑	緑	紫	紫	紫	青	青	赤紫	赤紫	赤紫
	R1(秒)	10	14	15	16	10	12	13	11	10	12	13
	T1(%)	9	17	13	13	11	14	15	11	15	16	14
	R2(秒)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	T2(%)	50	46	44	45	42	48	49	47	48	46	49
	屈折率(25°C)	1.533	1.546	1.521	1.544	1.516	1.541	1.541	1.532	1.515	1.521	1.527
	アッペ数	43	39	41	39	42	39	39	41	43	41	40
	比重	1.18	1.20	1.18	1.19	1.18	1.21	1.20	1.21	1.18	1.20	1.19
	耐衝撃性	(a)										
	耐熱性(°C)	77	103	93	96	95	100	97	98	95	92	93

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

15

表 2

		実施例									
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
(A)	BPE-6EA	—	—	8	8	—	—	—	—	12	12
	BPE-6E	10	10	—	—	10	10	12	12	—	—
	DA6EG	—	—	4	4	—	—	—	—	—	—
	DM6EG	—	—	—	—	2	2	—	—	—	—
(B)	BPE-10EA	—	—	4	4	—	—	4	4	2	2
	BPE-10E	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—
	DA9EG	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2
	DM9EG	—	—	—	—	4	4	—	—	—	—
(C)	BPE-2E	4	4	—	—	2	2	—	—	2	2
	DA2EG	—	—	4	4	—	—	—	—	—	—
	DM2EG	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—
(D)	IPAA	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—
	DMAPAA	—	—	—	—	1	—	1	—	—	—
	DMAPMA	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—
(E)	MMA	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—
	BA	—	—	2	2	—	—	—	—	—	—
	BzMA	—	—	—	—	2	2	—	—	—	—
	A4EG	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—
	MA9EG	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2
フォトクロミック化合物											
P2		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—
P3		—	—	—	—	—	—	0.02	0.02	—	—
P4		—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.02
アミン化合物											
MADE		—	0.03	—	0.06	—	0.06	—	—	—	—
MADM		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06
TEA		—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—

表 2-1

		実施例									
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
物性評価	透過率(%)	88	88	87	87	86	86	86	86	87	87
	発色	紫	紫	紫	紫	青	青	青	青	赤紫	赤紫
	R1(秒)	13	15	9	10	10	10	9	11	10	12
	T1(%)	11	12	8	10	12	12	9	10	12	13
	R2(秒)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	T2(%)	49	46	48	43	43	51	50	48	51	49
	屈折率(25°C)	1.538	1.544	1.511	1.516	1.516	1.538	1.528	1.532	1.522	1.527
	アツベ数	40	39	43	42	42	40	42	41	42	40
	比重	1.19	1.19	1.18	1.18	1.18	1.20	1.21	1.21	1.19	1.19
	耐衝撃性	(a)									
	耐熱性(°C)	91	96	91	95	95	93	95	98	87	93

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

16

表 3

		実施例										
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
(A)		BPE-6EA	—	—	8	—	8	—	—	—	—	12
		BPE-6E	14	16	—	10	—	14	10	12	—	10
		DA6EG	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—
		DM6EG	—	—	4	—	—	2	—	12	4	—
(B)		BPE-10EA	—	—	—	—	4	—	—	4	—	2
		BPE-10E	—	2	4	4	—	2	—	—	—	—
		DA9EG	6	—	—	—	—	—	—	—	—	2
		DM9EG	—	—	—	—	—	4	—	—	2	—
(C)		BPE-2EA	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
		BPE-2E	—	—	—	4	—	—	2	—	—	2
		HE-BP	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—
		DA2EG	—	—	2	—	4	—	—	—	2	—
		DM2EG	—	2	—	—	—	2	—	—	—	—
(D)		DMAA	1	1	0.2	—	—	—	—	—	—	—
		IPAA	—	—	—	1	1	0.2	—	—	—	—
		DMAPAA	—	—	—	—	—	—	1	1	0.2	—
		DMAPMA	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.2
(E)		MA	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
		MMA	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
		BA	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—
		BMA	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—
		BzMA	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—
		A4EG	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—
		MA4EG	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—
		A9EG	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
		MA9EG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
アミン化合物												
		MADM	—	0.03	0.06	—	—	—	—	—	—	—
		MADE	—	—	—	0.03	0.06	—	—	—	—	—
		TMA	—	—	—	—	—	0.03	0.06	—	—	—
		TEA	0.03	—	—	—	—	—	0.03	0.06	—	—
		DBU	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001	0.002
フォトクロミック化合物												
		P1	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	—
		P2	—	—	—	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—
		P3	—	—	—	—	—	0.02	0.02	—	—	—
		P4	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.02	0.02

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

17

表 3-1

		実施例										
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
物性評価	透過率(%)	88	88	88	87	87	87	86	86	88	86	87
	発色	緑	緑	緑	紫	紫	紫	青	青	赤紫	赤紫	赤紫
	R1(秒)	8	12	12	12	9	10	10	9	10	10	10
	T1(%)	7	14	12	10	7	10	11	8	10	12	11
	R2(秒)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	T2(%)	52	48	46	50	49	51	52	51	51	50	52
	屈折率(25°C)	1.528	1.539	1.518	1.538	1.511	1.538	1.538	1.528	1.511	1.517	1.522
	アッペ数	43	40	42	40	43	40	39	42	44	42	42
	比重	1.18	1.20	1.18	1.19	1.18	1.21	1.20	1.21	1.18	1.20	1.19
	耐衝撃性	(a)										
	耐熱性(°C)	74	96	90	91	91	95	93	95	92	88	87

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

18

表 4

		実 施 例							
		33	34	35	36	37	38	39	40
(A)	BPE-6EA	—	—	—	—	4	—	6	—
	BPE-6E	7	—	6	—	—	4	—	5
	DA6EG	—	5	—	—	—	—	—	—
	DM6EG	—	—	—	5	—	—	—	—
(B)	BPE-10EA	—	2	—	—	—	—	3	—
	BPE-10E	2	—	—	—	2	3	—	2
	DA9EG	—	—	2	—	—	—	—	—
	DM9EG	—	—	—	1	—	—	—	—
(C)	BPE-2EA	—	—	—	—	1	—	—	—
	BPE-2E	2	—	—	—	—	—	—	—
	HE-BP	—	—	2	—	—	—	—	—
	DM2EG	—	—	—	—	—	—	2	—
(D)	DMAA	0.2	1	—	—	—	—	—	0.2
	IPAA	—	—	0.2	1	—	—	—	—
	DMAPAA	—	—	—	—	1	0.2	—	—
	DMAPMA	—	—	—	—	—	—	0.2	—
(E)	MMA	—	1	—	—	—	—	—	—
	BA	—	—	—	1	—	—	—	—
	BMA	—	—	—	—	1	—	—	—
	BzMA	1	—	—	—	—	—	—	—
	A4EG	—	—	—	—	—	1	—	—
	A9EG	—	—	—	—	—	—	1	—
	MA9EG	—	—	—	—	—	—	—	1
(F)	TMI	—	—	—	—	8	8	5	8
	XDI	4	6	4	4	—	—	—	—
	ETT	4	6	—	—	4	4	3	4
	PETT	—	—	6	9	—	—	—	—
アミン化合物		0.03	0.06	—	—	—	—	—	0.03
MADM		—	—	0.03	0.06	—	—	—	—
MADE		—	—	—	—	0.03	0.06	—	—
TMA		—	—	—	—	—	—	—	—
TEM		—	—	—	—	—	—	0.06	—
DBU		0.0002	0.0002	—	—	0.001	0.001	—	0.001
フォトクロミック化合物		—	—	—	—	—	—	—	—
P1		0.02	0.02	—	—	—	—	—	—
P2		—	—	0.02	0.02	—	—	—	—
P3		—	—	—	—	0.02	0.02	—	—
P4		—	—	—	—	—	—	0.02	0.02

WO 03/027728

PCT/JP02/09855

19

表 4-1

		実施例							
		33	34	35	36	37	38	39	40
物性評価	透過率(%)	89	90	86	87	89	88	86	85
	発色	青	青	青紫	青紫	青緑	青緑	紫	紫
	R1(秒)	25	25	21	19	23	24	24	23
	T1(%)	23	23	19	19	20	22	19	18
	R2(秒)	60	60	60	60	60	60	60	60
	T2(%)	38	39	40	38	37	38	41	41
	屈折率(25°C)	1.590	1.583	1.581	1.582	1.589	1.591	1.582	1.582
	アシベ数	36	34	36	40	35	35	36	36
	比重	1.25	1.29	1.28	1.29	1.23	1.26	1.24	1.24
	耐衝撃性	(a)							
	耐熱性(°C)	72	70	75	86	73	68	82	78

表 5

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
	ADC	20	—	—	—	—	—
(A)	BPE-6EA	—	—	12	—	8	—
(B)	BPE-10E	—	—	—	12	12	—
(C)	BPE-2E	—	18	—	6	—	9
(E)	MMA	—	2	—	2	—	1
(F)	TMI ETT	—	—	—	—	—	6 4
フォトクロミック化合物 P2		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
物性評価	透過率(%)	80	81	83	89	90	86
	発色	黄	紫	紫	紫	紫	青紫
	R1(秒)	60	60	50	9	8	35
	T1(%)	80	42	38	7	7	40
	R2(秒)	60	60	60	60	60	60
	T2(%)	80	55	56	56	64	55
	屈折率(25°C)	1.498	1.561	1.548	1.540	1.543	1.586
	アシベ数	56	35	39	44	44	39
	比重	1.32	1.23	1.20	1.20	1.19	1.29
	耐衝撃性	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
	耐熱性(°C)	91	152	136	35	30	87

実施例により得られた樹脂板は、光学材料、レンズに要求される基本特性を有しているのみならず、比較例の樹脂板と比較してフォトクロミック化合物の光応答速度、色安定性に優れた物性が得られることが判った。

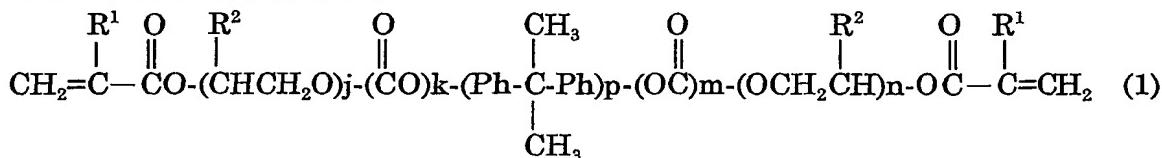
WO 03/027728

PCT/JP02/09855

20

請求の範囲

1)式(1)におけるjとnの合計が5~7である少なくとも1種の化合物(A)15~97重量%、及び式(1)におけるjとnの合計が9~11である少なくとも1種の化合物(B)3~50重量%を含むモノマー組成物100重量部と、フォトクロミック化合物0.001~10重量部とを含む光学材料用組成物。



(式中、R¹及びR²は水素原子又はメチル基を示し、Phはフェニレン基を示す。j及びnは独立に0~11の整数である。但し、j及びnが同時に0にはならない。k、m及びpは独立に0又は1である。)

- 2)前記モノマー組成物が、式(1)におけるjとnの合計が2~3である化合物(C)、ビニル基を有するアミド化合物(D)、他のビニル系化合物(E)及びこれらの混合物からなる群より選択されるモノマーを更に含む請求の範囲1の光学材料用組成物。
- 3)前記モノマー組成物が、イソシアネート化合物とチオール化合物からなるチオウレタン樹脂を構成しうる混合物(F)を更に含む請求の範囲1の光学材料用組成物。
- 4)アミン系化合物を更に含む請求の範囲1の光学材料用組成物。
- 5)アミン系化合物の含有割合が、光学材料用組成物中に5~50000ppmである請求の範囲4の光学材料用組成物。
- 6)請求の範囲1の光学材料用組成物を重合硬化させて得た光学材料。
- 7)請求の範囲6の光学材料を有するフォトクロミックレンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' G02B1/04, G02C7/10, G02B5/23, C08F220/28, C08G18/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' G02B1/04, G02C7/10, G02B5/23, C08F220/28, C08G18/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0773271 A1 (Tokuyama Corp.), 14 May, 1997 (14.05.97), Full text & WO 96/37573 A1 & AU 9657793 A & US 5910516 A & DE 69603339 A	1-7
A	US 5621017 A (Tokuyama Corp.), 15 April, 1997 (15.04.97), Full text & JP 7-292011 A	1-7
A	JP 2001-122926 A (NOF Corp.), 08 May, 2001 (08.05.01), Full text (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2002 (03.12.02)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2002 (17.12.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6340765 B1 (Tokuyama Corp.), 22 January, 2002 (22.01.02), Full text; all drawings & JP 2001-192378 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/09855

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' G02B1/04, G02C7/10, G02B5/23, C08F220/28,
C08G18/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' G02B1/04, G02C7/10, G02B5/23, C08F220/28,
C08G18/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	E P 0 7 7 3 2 7 1 A 1 (Tokuyama Corporation) 1997. 05. 14, 全文 & WO 96/37573 A 1 & AU 9657793 A & US 5910516 A & DE 69603339 A	1-7
A	U S 5 6 2 1 0 1 7 A (Tokuyama Corporation) 1997. 04. 15, 全文 & J P 7-292011 A	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.12.02

国際調査報告の発送日

17.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

横井 康真

2V

9611

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/09855

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-122926 A (日本油脂株式会社) 2001. 05. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	U S 6340765 B1 (Tokuyama Corporation) 2002. 01. 22, 全文全図 & J P 2001-192378 A	1-7